

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001416253

WPI Acc No: 1975-65970W/197540

Composite material contg silicon carbide particles - contacting one another and bonded by sintered glass ceramic

Patent Assignee: ISHIZUKA GLASS KK (ISHT)

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2512549	A	19750925			197540	B
FR 2264791	A	19751121			197602	
JP 50124908	A	19751001			197743	

Priority Applications (No Type Date): JP 7433051 A 19740322

Abstract (Basic): DE 2512549 A

Composite material contains SiC particles, (I), which contact one another, bonded by sintered glass ceramic particles (II). Pref. particle size of (I) and (II) is 5-150 μ and vol. ratio (I):(II) is 80:20 to 40:60. Pref. (II) have heat expansion coeffs. $(2-40) \times 10^{-7}/\text{degrees C}$ and a glass compsn. of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-, MgO-Al₂O₃-SiO₂- or Li₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ series. The materials are used in electric heaters and resistances, catalyst supports, heat-exchangers, and parts of heat-resisting components. The materials have (i) improved workability, requiring less cutting power; (ii) homogeneous electrical props. with no local deviation of contact press. between SiC particles; (iii) an inherent resistivity of composite material which can be varied within wide limits by controlling prodn. conditions; (iv) high resistance to repeated heat cycles; (v) high chemical stability and (vi) gives composite materials having low resistivity even on sintering in an oxidising atmos., e.g. air.

Title Terms: COMPOSITE; MATERIAL; CONTAIN; SILICON; CARBIDE; PARTICLE; CONTACT; ONE; BOND; SINTER; GLASS; CERAMIC

Derwent Class: L02; X12

International Patent Class (Additional): C03C-003/22; C03C-014/00; C04B-035/56; H01B-001/04

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L02-G; L02-J02A; L03-B01; L03-H04A

?

⑤

Int. Cl. 2:

C 04 B 35-56

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 03 C 14-00

C 03 C 3-27

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 12 549 A1

⑪

Offenlegungsschrift 25 12 549

⑫

Aktenzeichen:

P 25 12 549.9-45

⑬

Anmeldetag:

21. 3. 75

⑭

Offenlegungstag:

25. 9. 75

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

22. 3. 74 Japan 33051-74

⑤④

Bezeichnung:

Gesinterte Siliciumcarbidmaterialien und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑦①

Anmelder:

Ishizuka Garasu K.K., Nagoya, Aichi (Japan)

⑦④

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder:

Sasaki, Hiroo; Kato, Taketosi; Nagoya; Kobayashi, Toshio, Aichi (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

2512549

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Königsberger
Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 225341
TELEX 529979
TELEGRAMME: ZUMPAT
POSTSCHECKKONTO:
MÜNCHEN 91139-809, BLZ 70010080
BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER
KTO.-NR. 397997, BLZ 70030600

8 MÜNCHEN 2,
BRÄUHAUSSTRASSE 4

Case F3036-K6(ISHI)/KM
97/hu

ISHIZUKA GARASU KABUSHIKI KAISHA, Nagoya-Shi/Japan
=====

Gesinterte Siliciumcarbidmaterialien und Verfahren
=====

zu ihrer Herstellung.
=====

Die Erfindung betrifft gesinterte Siliciumcarbidmaterialien
und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Gesinterte Siliciumcarbidmaterialien wurden bislang durch hergestellt, daß man eine Mischung aus Siliciumcarbidteilchen und Bindemittelteilchen erhitzt, wodurch das Bindemittel gesintert wird, und ihre Hauptanwendungen sind als elektrische Heizapparate, elektrische Widerstände und wärmebeständige Materialien.

Die üblichen gesinterten Siliciumcarbidmaterialien enthalten Feldspat, Ton oder Siliciumdioxid als Bindemittel und enthalten manchmal darüber hinaus eine kleine Glasmenge, um das Sintern zu fördern. Im allgemeinen werden diese Siliciumcarbidmaterialien dadurch hergestellt, daß man eine Mischung aus Siliciumcarbidteilchen und dem Bindemittel bei einem Druck von 1000 bis 5000 kg/cm² formt und dann die geformte Mischung bei einer Temperatur von mehr als 1350°C, im allgemeinen in einer reduzierenden Atmosphäre, calciniert. Diese üblichen gesinterten Silicium-

509839/0949

carbidmaterialien weisen jedoch einige Nachteile auf, wie (a) schlechte Verarbeitbarkeit, wodurch sie nicht leicht in die gewünschte Form maschinell bearbeitet werden können, (b) ungleichmäßige elektrische Eigenschaften (hauptsächlich Werte des spezifischen Widerstandes) und (c) unzufriedenstellende Werte des spezifischen Widerstandes. Diese Nachteile werden den folgenden Ursachen zugeschrieben.

(a) Schlechte Verarbeitbarkeit

Im allgemeinen haften Siliciumcarbidteilchen nicht aneinander, sondern die Bindemittelteilchen, die die Siliciumcarbidteilchen umgeben, werden miteinander verbunden, um das Sintern zu bewirken. Da das Siliciumcarbid selbst eine harte Substanz ist, führt die maschinelle Bearbeitung des gesinterten Material nicht zum Schneiden der Verbindung der Siliciumcarbidteilchen, sondern zum Schneiden der Verbindung der Bindemittel. Wenn Feldspat, Ton oder Siliciumdioxid, die üblicherweise als Bindemittel verwendet werden, auf Sintertemperatur erwärmt werden, schmilzt seine Oberflächenschicht und die benachbarten Oberflächenschichten der Bindemittelteilchen benetzen einander mittels Oberflächenspannung über einen weiten Bereich. Wenn das gesinterte Material anschließend gekühlt wird, verfestigen sich die durch Erwärmen verglasten Oberflächenschichten erneut unter Bildung einer harten Brücke zwischen den benachbarten Bindemittelteilchen über einen weiten Bereich. Aus diesem Grunde ist es bei der maschinellen Verarbeitung von üblichen gesinterten Siliciumcarbidmaterialien notwendig, eine große Kraft anzuwenden, um diese starke Brücke zu schneiden, wodurch die üblichen gesinterten Siliciumcarbidmaterialien schlecht verarbeitbar sind.

Da die üblichen gesinterten Siliciumcarbidmaterialien schwer zu verarbeiten sind, müssen sie vor dem Sintern durch Druckformen der Materialien bei einem Druck von 1000 bis 5000 kg/cm², wie vorstehend erwähnt, geformt werden. Das Druckformen ist jedoch im Hinblick auf die Form des Produktes beschränkt und die meisten geformten Produkte weisen eine einfache Form auf, wie eine flache Platte oder eine zylindrische Form.

(b) Ungleichmäßige elektrische Eigenschaften

Damit das gesinterte Siliciumcarbidmaterial elektrische Leitfähigkeit aufweist, müssen die Siliciumcarbidteilchen miteinander in Kontakt sein. Besonders wenn Materialien mit niedrigem spezifischen Widerstand erwünscht sind, muß der Kontaktdruck zwischen den Siliciumcarbidteilchen hoch sein. Um einen Kontaktdruck (contact pressure) zwischen den Siliciumcarbidteilchen zu schaffen, ist es notwendig, daß die Bindemittelteilchen, die die Siliciumcarbidteilchen umgeben, durch Erwärmung schrumpfen und die Siliciumcarbidteilchen anziehen. Feldspat oder Ton, die bisher als ein Bindemittel verwendet wurden, sind natürlich auftretende Materialien und enthalten Natrium, Kalium und Kristallisationswasser usw.. Da jedoch der Gehalt dieser Komponenten nicht eindeutig bzw. unbestimmt bzw. unklar ist, schwankt die Wärmeschrumpfung des Bindemittels lokal bzw. von Ort zu Ort innerhalb eines weiten Bereiches von 10 bis 20 %. Als Folge davon ergibt sich eine große Schwankung des Kontaktdruckes zwischen den Siliciumcarbidteilchen und es ist schwer, gesinterte Produkte zu erhalten, die einen gleichmäßigen inneren spezifischen Widerstand aufweisen. Darüber hinaus enthalten Feldspat oder Ton Spuren an Verunreinigungen wie Eisen oder andere Metalle und wenn sie erwärmt werden gehen diese Metalle in Oxyde über und treten in den Zwischenräumen zwischen den Siliciumcarbidteilchen ein. Dies verhindert den Kontakt der Siliciumcarbidteilchen untereinander oder übt andere nachteilige Effekte auf die elektrischen Eigenschaften der gesinterten Produkte aus. Da ferner beim Erwärmen Siliciumdioxid durch Kristallübergang (crystal transition) expandiert und schrumpft, neigt der Kontaktdruck unter den Siliciumcarbidteilchen dazu, unstabil zu werden und dies führt zu einer Ungleichmäßigkeit der elektrischen Eigenschaften der gesinterten Materialien. Andererseits reagiert ein zur Unterstützung der Sinterung zuzusetzendes glasiges bzw. glasartiges Material bei hohen Temperaturen mit Siliciumcarbid und bildet Kohlendioxidgas, das Blasen bildet und die elektrische Leitfähigkeit des gesinterten Produktes beeinträchtigt.

(c) Unzufriedenstellender spezifischer elektrischer Widerstand. Feldspat, Ton oder Siliciumdioxyd besitzen einen hohen Schmelzpunkt und bedürfen einer Sinterungstemperatur von über 1350°C. Bei solch hohen Temperaturen werden die Oberflächen des Siliciumcarbidteilchen unter Bildung eines isolierenden SiO_2 -Films oxydiert und der innere spezifische Widerstand des gesinterten Produktes nimmt zu. Um ein gesintertes Produkt mit einem niedrigen Widerstand zu erhalten, muß daher das Sintern in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt werden.

Es ist daher ein Ziel der Erfindung, ein gesintertes Siliciumcarbidmaterial zu schaffen, das gute Verarbeitbarkeit aufweist und dazu befähigt ist, nach dem Sintern in die gewünschte Form maschinell bearbeitet zu werden und ein Verfahren zur Herstellung dieses gesinterten Siliciumcarbidmaterials anzugeben.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist es, ein gesintertes Siliciumcarbidmaterial mit gleichmäßigen elektrischen Eigenschaften ohne lokale Schwankungen und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen gesinterten Siliciumcarbidmaterials anzugeben.

Die Erfindung hat sich ferner zum Ziel gesetzt, ein gesintertes Siliciumcarbidmaterial zu schaffen, dessen innerer spezifischer elektrischer Widerstand zwischen niedrigen und hohen Werten variiert werden kann und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen gesinterten Siliciumcarbidmaterials anzugeben.

Weiterhin ist es ein Ziel der Erfindung, ein thermostabiles gesintertes Siliciumcarbidmaterial zu schaffen, das keine Risse oder Verformung bei wiederholten Wärmecyclen bzw. Erwärmungscyclen entwickelt und ferner ein Verfahren zur Herstellung eines solchen gesinterten Siliciumcarbidmaterials anzugeben.

Die vorstehenden Ziele der Erfindung können mit Hilfe eines zusammengesetzten Materials (composite material) erreicht werden, das Siliciumcarbidteilchen umfaßt, die einander kontak-

tieren und durch gesinterte Glaskeramikteilchen gehalten werden.

Ehe in die detaillierte Beschreibung der Erfindung eingegangen wird, seien zunächst die Glaskeramiken beschrieben.

Im allgemeinen entstammen Glaskeramiken der Wärmebehandlung von Glas einer speziellen Zusammensetzung, wodurch feine Kristalle in dem Glas ausgefällt werden, wobei zur Beschleunigung der Ausfällung von Kristallen oft ein Kernbildner (nucleating agent) in die Glaszusammensetzung eingearbeitet wird. Es ist notwendig, daß das als Rohmaterial für Glaskeramiken verwendete Glas eine Zusammensetzung aufweist, die leicht die Kristallisation induziert. Im allgemeinen wird Titanoxyd (TiO_2), Zirkoniumoxyd (ZrO_2), Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5), Molybdänoxyd (MoO_3), Fluor (F) oder arsenige Säure (As_2O_3) usw. in einer Menge von 1 bis 12 %, bezogen auf das Gewicht des Glases als Kernbildungsmittel eingearbeitet. Viele Glaskeramiken wurden für praktische Zwecke verwendet, wie die $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen und $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen. Eine detaillierte Beschreibung der Zusammensetzungen von Glaskeramiken und ihrer Herstellung ist z.B. in THE STRUCTURE OF GLASS, CATALYZED CRYSTALLIZATION OF GLASS, herausgegeben durch Consultants Bureau Enterprises, Inc., USA, 1964, zu finden. Obwohl feine Kristalle in dem Glas ausgefällt werden, geht nicht das ganze Glas in Kristalle über, sondern im allgemeinen wird nur 60 bis 90 % des ganzen Glases kristallin, während der Rest in den Zwischenräumen zwischen den Kristallen als Glasmatrix bzw. Matrixglas anwesend ist. Aus diesem Grunde weisen viele der physikalischen Eigenschaften von Glaskeramiken die Neigung zwischen den Eigenschaften der Kristalle und denjenigen der Glasmatrix zu liegen. Zum Beispiel nimmt die Viskosität des Glases vor der Kristallisation mit einer Erhöhung der Temperatur nach und nach ab, wenn jedoch die Kristallisation beginnt, verhindern die ausgefällten Kristalle den Fluß des Glases und die scheinbare Viskosität nimmt zu. Die Viskositäts-

zunahme setzt sich fort bis zur Vervollständigung der Kristallisation. Wenn das Glas dann erwärmt wird, schmelzen die ausgefällten Kristalle zum Teil erneut und die Viskosität des Glases neigt erneut dazu, abzunehmen. Es ist daher festzustellen, daß die physikalischen Eigenschaften von Glaskeramiken als die Summe der Eigenschaften der Kristalle und der Glasmatrix in Erscheinung treten.

Wie bereits erwähnt, betrifft die Erfindung ein zusammengesetztes Material (composite material), das Siliciumcarbidteilchen umfaßt, die einander kontaktieren und durch gesinterte Glaskeramikteilchen gehalten werden. Die Siliciumcarbidteilchen haften nicht aneinander, sondern durch das Sintern der Glaskeramikteilchen, die die Siliciumcarbidteilchen umgeben, werden die aneinander grenzenden bzw. benachbarten Siliciumcarbidteilchen während sie einander kontaktieren gehalten. Kurz gesagt, erfindungsgemäß wirken Glaskeramikteilchen als Bindemittel für die Siliciumcarbidteilchen. Der größte Unterschied von Glaskeramikteilchen im Vergleich zu üblichen Bindemitteln ist, daß die Glaskeramikteilchen eine hohe Viskosität aufweisen, da sie eine große Kristallmenge enthalten und wenn die Glaskeramikteilchen auf Sinterungstemperatur erhitzt werden und aneinander haften, haften sie nur an den Kontaktpunkten, so daß nicht eine Adhäsion über einen weiten Bereich bzw. einer weiten Fläche erfolgt, wie dies bei üblichen Bindemitteln der Fall ist. Das erfindungsgemäße zusammengesetzte Material zeichnet sich daher durch seine sehr gute Verarbeitbarkeit aus.

Einige bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Produktes werden nachstehend detaillierter beschrieben.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die Siliciumcarbidteilchen und Glaskeramikteilchen eine Teilchengröße von 5 bis 150 Mikron und das Volumenverhältnis der Siliciumcarbidteilchen zu den Glaskeramikteilchen beträgt 80/20 bis 40/60. Wenn die Teilchengröße der Siliciumcarbidteilchen und der Glas-

keramikteilchen weniger als 5 Mikron beträgt, besteht die Neigung dazu, daß eine Reaktion zwischen den Siliciumcarbidteilchen und den Glaskeramikteilchen auftritt und das Siliciumcarbid neigt dazu, zersetzt zu werden. Das führt seinerseits zu einer Neigung zum Schäumen während der Zersetzung des Siliciumcarbids und zur Zunahme des inhärenten spezifischen Widerstandes des resultierenden zusammengesetzten Materials. Wenn andererseits die Teilchengröße über 150 Mikron liegt, nimmt die Porosität des zusammengesetzten Materials zu und der inhärente spezifische Widerstandswert neigt ebenfalls zur Zunahme. Wenn die Teilchengröße dieser Teilchen 5 bis 150 Mikron beträgt, können zusammengesetzte Materialien mit einem relativ niedrigen inhärenten Widerstand bzw. spezifischen Widerstand erhalten werden. Diese zusammengesetzten Materialien sind zur Verwendung in Heizvorrichtungen oder Widerständen geeignet. Wenn ferner das Volumenverhältnis von Siliciumcarbidteilchen zu Glaskeramikteilchen 80/20 überschreitet, wird das Bindemittel unzureichend und es erfolgt keine ausreichende Sinterung. Wenn andererseits das Volumenverhältnis unterhalb 40/60 liegt, wird die Menge des Bindemittels übermäßig und die Siliciumcarbidteilchen kontaktieren nicht einander ausreichend. Demzufolge besitzt das entstehende zusammengesetzte Material hohe isolierende Eigenschaften und ist für elektrische Anwendungen ungeeignet.

Zusammengesetzte Materialien mit dem niedrigsten inhärenten Widerstand werden erhalten, wenn die Teilchengröße der Siliciumcarbidteilchen und Glaskeramikteilchen 30 bis 100 Mikron beträgt. Diese zusammengesetzten Materialien sind besonders zur Herstellung von Heizgeräten oder Widerständen mit niedrigen spezifischen Widerständen geeignet.

Wünschenswerterweise besitzen die Glaskeramiken einen Koeffizienten der linearen thermischen Expansion (α) von $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ bis $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Da die Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung bzw. Expansion von Siliciumcarbid etwa

30×10^{-7} ist, wird durch Temperaturänderungen eine große thermische Beanspruchung (thermal stress) hervorgerufen, wenn dieser Koeffizient (α) der Glaskeramiken außerhalb des vorstehenden Bereiches liegt. In einem solchen Fall bricht das zusammengesetzte Material manchmal beim Aussetzen an wiederholten Wärme- bzw. Erwärmungszyklen. Um Glaskeramiken mit dem vorstehenden Bereich für α zu erhalten, ist es erwünscht, daß die Glaskeramiken Zusammensetzungen der $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen oder $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen aufweisen. Diese Zusammensetzungsreihen werden oft für Glaskeramiken verwendet und, da die ausgefällten Kristalle einen niedrigen α -Wert aufweisen, können die Glaskeramiken einen Koeffizienten der linearen thermischen Expansion innerhalb des vorstehend angegebenen Bereiches aufweisen. Die Glaskeramiken mit einem Koeffizienten der linearen thermischen Expansion von weniger als $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ sind aus Glas mit anderen Zusammensetzungen schwer zu erhalten. Die Anteile der Bestandteile dieser Zusammensetzungen, bezogen auf das Gewicht der ganzen Zusammensetzung, sind 3-13:3-42:45-87 Gew.-% für die $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen, 5-29:7-40:34-70 Gew.-% für die $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen und 3-13:1-15:7-30:42-70 Gew.-% für die $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen.

Die erfindungsgemäßen zusammengesetzten Materialien sind besonders für die Verwendung in elektrischen Heizgeräten und Widerständen geeignet, sie können jedoch viele andere Anwendungen finden, wie als Katalysatorträger, Wärmeaustauscher oder Teile einer wärmebeständigen Komponente bzw. eines wärmebeständigen Bestandteiles.

Das erfindungsgemäße zusammengesetzte Material wird dadurch hergestellt, daß man eine homogene Mischung aus Siliciumcarbidteilchen und kristallisierbaren Glasteilchen auf eine Temperatur, bei der das kristallisierbare Glas kristallisiert, erhitzt und die Mischung auf eine Temperatur, bei der die resultierenden Teilchen der Glaskeramiken gesintert werden, erhitzt.

Wenn das kristallisierbare Glas erhitzt wird, fallen winzige Kristalle um den Kernbildner aus und wachsen nach und nach. Die Zusammensetzung des restlichen Glases ändert sich ebenfalls nach und nach als Folge der Ausfällung von Kristallen und erreicht schließlich eine Zusammensetzung, die keine weitere Ausfällung von Kristallen erlaubt, wodurch die Kristallisation beendet wird. Als Folge davon wird eine Mischung aus den Kristallen und der verbliebenen Glasmatrix gebildet. Die Temperatur, bei der die Kristallisation abläuft, ist unterschiedlich je nach der Zusammensetzung des kristallisierbaren Glases, beträgt jedoch im allgemeinen nicht mehr als etwa 1000°C . Wenn die aus dem kristallisierbaren Glas resultierenden Glaskeramiken weiter erhitzt werden, wird deren Oberfläche aktiviert, wodurch die Viskosität der Glaskeramiken verringert wird und sie Klebrigkeit aufweisen. Dies bringt ferner das Zusammenwachsen bzw. das Verschmelzen bzw. Vereinigen der Kontaktpunkte der Glaskeramikteilchen mit sich. Da viele Kristalle im Inneren der Glaskeramikteilchen anwesend sind, ist die scheinbare Viskosität der Glaskeramiken als ganzes hoch, obwohl die Viskosität der Glasmatrix niedrig ist. Somit erfolgt das Vereinigen bzw. Verschmelzen der Glaskeramikteilchen nur an den Kontaktpunkten dieser Teilchen. Die Sintertemperatur beträgt etwa 1000 bis 1350°C , obwohl sie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Glases schwankt.

Wünschenswerterweise wird die homogene Mischung aus dem Siliciumcarbid und kristallisierbaren Glasteilchen auf eine Temperatur von 1000 bis 1350°C mit einer Geschwindigkeit von nicht mehr als $10^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt und bei dieser Temperatur 0,5 bis 50 Stunden belassen. Wenn die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung $10^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ überschreitet, kann die Ausfällung der Kristalle nicht mit der Temperaturerhöhung Schritt halten und das Sintern beginnt während die Ausfällung noch unzureichend ist. Dies kann eine Reaktion zwischen den Siliciumcarbidteilchen, die in den Glaskeramikteilchen verbleiben, mit einer großen Menge unkristallisiertem Glas führen. Damit die Kristalle voll ausgefällt werden, ist es auch möglich, die Mischung bei einer Temperatur von nicht

mehr als 1000°C während einer kleinen Weile zu halten und sie dann auf eine Temperatur von 1000 bis 1350°C zu erwärmen. Zur ausreichenden Sinterung werden im allgemeinen Temperaturen von mindestens 1000°C benötigt. Wenn die Sintertemperatur über 1350°C liegt, werden die Glaskeramiken zu einem glasigen Zustand wiedergeschmolzen und sie fließen in den Zwischenräumen zwischen den Siliciumcarbidteilchen, wodurch sie verhindern, daß die Siliciumcarbidteilchen einander kontaktieren, so daß ein zusammengesetztes Material mit hohen isolierenden Eigenschaften entsteht. Es werden Zeitspannen von etwa 0,5 Stunden für das Sintern benötigt. Wenn die Zeit kürzer ist, ist das Sintern unzureichend, so daß zusammengesetzte Materialien mit einer ausreichenden Festigkeit nicht erhalten werden können. Wenn andererseits die Zeit mehr als 50 Stunden beträgt, tritt ein erneutes Schmelzen der Glaskeramik ein, wodurch dieselben unerwünschten Ergebnisse erzielt werden.

Da das Sintern des zusammengesetzten Materials bei einer Temperatur von nicht mehr als 1350°C durchgeführt wird, wird das Siliciumcarbid selbst in einer Abwesenheit in einer reduzierenden Atmosphäre nicht oxydiert. Die nachstehend angegebenen Beispiele veranschaulichen, daß durch Sintern in der Luft zusammengesetzte Materialien mit ausreichend niedrigen Widerstandswerten bzw. Werten des spezifischen Widerstandes erhalten werden können.

Der inhärente Widerstand des erfindungsgemäßen zusammengesetzten Materials kann durch Veränderung der Bedingungen seiner Herstellung frei variiert werden. Die niedrigsten Werte des Widerstandes bzw. des spezifischen Widerstandes werden erhalten, wenn die Größe der Siliciumcarbidteilchen und Glaskeramikteilchen 30 bis 100 Mikron beträgt und, falls die Teilchengröße außerhalb dieses Bereiches liegt, neigt der Widerstandswert dazu, zuzunehmen. Der inhärente Widerstand neigt zur Zunahme, wenn das Volumenverhältnis von Siliciumcarbidteilchen und Glaskeramikteilchen höher als 40:60 wird. Der Widerstandswert nimmt auch zu, wenn die Sintertemperatur außerhalb des optimalen Temperatur-

bereiches für eine bestimmte Zusammensetzung (innerhalb des Bereiches von 1000 bis 1350°C) liegt. Der Wert des spezifischen Widerstandes nimmt im allgemeinen ab, wenn die Sinterungszeit länger ist, jedoch neigt der spezifische Widerstand zur erneuten Zunahme, wenn diese Zeit 50 Stunden überschreitet.

Aufgrund der vorstehenden Verfahrensmaßnahmen kann der inhärente Wert des spezifischen Widerstandes des zusammengesetzten erfindungsgemäßen Materials innerhalb eines weiten Bereiches von 20 Ohm x cm bis 10^6 Ohm x cm variiert werden.

Die zusammengesetzten Materialien und ihre Herstellung gemäß der vorliegenden Erfindung besitzen die folgenden Vorteile.

1.) Da die Glaskeramikteilchen, die als Bindemittel für die Siliciumcarbidteilchen wirken, sich nur an den Kontaktpunkten miteinander vereinigen, ist die benötigte Kraft, um die Verbindung bzw. Verknüpfung der Bindemittelteilchen zu schneiden, niedriger als die bei üblichen Materialien benötigte. Somit sind die erfindungsgemäßen zusammengesetzten Materialien leicht maschinell zu verarbeiten. Aus diesem Grunde ist es nicht notwendig, das Material vorher durch Druck zu verformen, sondern Produkte mit komplizierten Formen bzw. Strukturen können relativ leicht hergestellt werden.

2.) Das zusammengesetzte Material besitzt gleichmäßige elektrische Eigenschaften. Das kristallisierbare Glas, das als Bindemittel bei der Herstellung des erfindungsgemäßen zusammengesetzten Materials verwendet wird, besitzt eine gleichmäßige Zusammensetzung und daher besitzt das zusammengesetzte Material eine gleichmäßige Schrumpfung in der Wärme im Gegensatz zur Verwendung von Feldspat oder Ton als Bindemittel. Somit schwankt der Kontaktdruck (pressure of contact) zwischen den Siliciumcarbidteilchen kaum lokal und das entstehende zusammengesetzte Material besitzt einen gleichmäßigen Wert des spezifischen Widerstandes bzw. einen gleichmäßigen Widerstandswert.

3.) Der inhärente Wert des spezifischen Widerstandes des erfindungsgemäßen zusammengesetzten Materials kann innerhalb eines weiten Bereiches durch Steuerung der Herstellungsbedingungen, wie vorstehend erwähnt, variiert werden.

4.) Das erfindungsgemäße zusammengesetzte Material besitzt eine gute Beständigkeit gegenüber wiederholten Wärmecyclen. Wie vorstehend erwähnt, ist die Glaskeramik eine Mischung aus kristallinem Glas und einer Glasmatrix und, wenn die Zusammensetzung so gewählt wird, daß der Koeffizient der linearen thermischen Expansion des kristallinen Glases annähernd demjenigen von Siliciumcarbid ist, ist es leicht zu bewirken, daß der Koeffizient der linearen thermischen Expansion des zusammengesetzten Materials demjenigen von Siliciumcarbid entspricht. Im allgemeinen kann der Koeffizient der linearen thermischen Expansion durch Erhöhung oder Erniedrigung der Menge einer besonderen Komponente reguliert werden und eine solche Technik ist dem Fachmann geläufig. Aus diesem Grunde wird das Auftreten von thermischer Beanspruchung verringert und es besteht keine Wahrscheinlichkeit, daß das zusammengesetzte Material durch Wärmecyclen Risse bekommt.

5.) Da das im erfindungsgemäßen zusammengesetzten Material verwendete Bindemittel Glaskeramiken ist, was eine chemisch stabile Substanz darstellt und Siliciumcarbid selbst eine chemisch stabile Substanz ist, ist das zusammengesetzte Material als ganzes chemisch stabil.

6.) Zusammengesetzte Materialien mit niedrigen Werten des spezifischen Widerstandes können selbst beim Sintern in einer oxydierenden Atmosphäre wie Luft erhalten werden. Es ist somit nicht notwendig, auf Öfen mit einer reduzierenden Atmosphäre zurückzugreifen, so daß die Produktionskosten verringert werden können. Jedoch kann gewünschtenfalls eine reduzierende Atmosphäre beim Sintern verwendet werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen einige bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsformen.

509839/0949

Beispiel 1

Ein kristallisierbares Glas mit der Zusammensetzung, ausgedrückt als Gewichtsprozent: SiO_2 58,6 %, Li_2O 4,8 %, Al_2O_3 20,4 %, F 2,7 %, ZrO_2 2,2 %, TiO_2 1,7 %, P_2O_5 0,8 %, MgO 2,8 %, B_2O_3 2,8 %, K_2O 0,5 %, BaO 0,4 % und As_2O_3 2,4 % wurde auf eine Teilchengröße von 37 bis 55 Mikron pulverisiert und mit Siliciumcarbidteilchen vermischt, deren Teilchengröße auf denselben Wert eingestellt wurden. Das Mischverhältnis war ein solches, das 60 Volumenteile des Siliciumcarbids und 40 Volumenteile kristallisierbare Glasteilchen verwendet wurden. Sie wurden gut vermischt, um eine gleichmäßige Mischung zu erhalten. Die Mischung wurde in einen Tiegel eingebracht, in Luft von Raumtemperatur auf 800°C mit einer Geschwindigkeit von $7^\circ\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Std. belassen. Anschließend wurde die Mischung weiter auf 1100°C mit einer Geschwindigkeit von $5^\circ\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt und bei dieser Temperatur 1,5 Stdn. belassen. Das erhaltene zusammengesetzte Material wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und in Plattenform mit den Abmessungen von 40 x 40 x 5 mm mit Hilfe eines Diamantwerkzeuges (diamond tool) maschinell bearbeitet. Die maschinelle Bearbeitung war sehr leicht und das erhaltene zusammengesetzte Material besaß eine Biegefestigkeit von $448 \text{ kg}/\text{cm}^2$ und einen Koeffizient der linearen thermischen Expansion von $31,3 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ (bei 100 bis 400°C), eine Porosität von 19 % und einen inhärenten spezifischen Widerstand von 40 Ohm x cm.

Ein Lebensdauertest bei voller Belastung wurde kontinuierlich während 1000 Stdn. durchgeführt während das zusammengesetzte Material unter eine Spannung derart gesetzt wurde, daß die Temperatur seiner Oberfläche bei 400°C gehalten wurde. Die Veränderungen des Wertes des spezifischen Widerstandes wurden auf logarithmisches Papier aufgetragen, wobei die Ordinate $\log \Delta R/R$ darstellte, (wobei ΔR die Änderung des spezifischen Widerstandes und R den anfänglichen Widerstandswert darstellt) und die Abszisse $\log T$ darstellt (wobei T die Zeit ist). Aus diesem Diagramm folgt, daß der Gradient θ $22,9^\circ\text{C}$ betrug.

Bei Durchführung desselben Tests bei einer Oberflächentemperatur von 300°C betrug θ $14,5^{\circ}$.

Das dem Fachmann geläufige Kriterium für die Annehmbarkeit des zusammengesetzten Materials als Heizvorrichtung ist das θ , das Veränderungen der Werte des spezifischen Widerstandes bei einem kontinuierlichen 1000 Stunden-Lebensdauertest bei voller Belastung darstellt, nicht mehr als $23,5^{\circ}$ beträgt. Das zusammengesetzte Material, das gemäß dem vorstehenden Beispiel erhalten wurde, erfüllte dieses Kriterium.

Beispiel 2

20 Volumenteile Teilchen aus kristallisierbarem Glas mit derselben Zusammensetzung wie in Beispiel 1, einer Teilchengröße von 37 bis 74 Mikron wurden gleichmäßig mit 80 Gew.-Teilen Siliciumcarbidteilchen mit einer Teilchengröße von 74 bis 150 Mikron vermischt. Die Mischung wurde in einen Tiegel gegeben und in Luft von Raumtemperatur auf 800°C mit einer Geschwindigkeit von $7^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Std. belassen. Anschließend wurde sie auf 1200°C mit einer Geschwindigkeit von $7^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt und bei dieser Temperatur 3 Stdn. belassen und dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das erhaltene zusammengesetzte Material besaß einen inhärenten spezifischen Widerstand von 7×10^4 Ohm x cm und war gut maschinell verarbeitbar.

Beispiel 3

50 Volumenteile Teilchen aus kristallisierbarem Glas mit derselben Zusammensetzung wie in Beispiel 1, mit einer Teilchengröße von 37 bis 55 Mikron, wurden mit 50 Volumenteilen Siliciumcarbidteilchen mit einer Teilchengröße von 55 bis 74 Mikron vermischt. Die Mischung wurde in einen Tiegel gegeben, in Luft auf 1250°C mit einer Geschwindigkeit von $6^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt, bei dieser Temperatur 24 Stdn. belassen und dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das entstehende zusammengesetzte Material besaß einen inhärenten spezifischen Widerstand von 20 Ohm x cm und war gut maschinell verarbeitbar.

Beispiel 4

40 Volumenteile Teilchen mit einer Teilchengröße von 55 bis 74 Mikron aus einem kristallisierbaren Glas mit der Zusammensetzung bezogen auf Gew.-%: SiO_2 48,9 %, Al_2O_3 26,7 %, F 2,1 %, TiO_2 9,0 %, MgO 5,3 % und CaO 8,0 % wurden gleichmäßig mit 60 Gew.-Teilen Siliciumcarbidteilchen mit einer Teilchengröße von 55 bis 74 Mikron vermischt. Die Mischung wurde in einen Tiegel gegeben, in Luft auf 850°C mit einer Geschwindigkeit von $7^\circ\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt, bei dieser Temperatur 1 Std. belassen, weiter auf 1100°C mit einer Geschwindigkeit von $7^\circ\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt, bei dieser Temperatur 1,5 Stdn. belassen und dann abkühlen gelassen.

Das erhaltene zusammengesetzte Material besaß einen inhärenten spezifischen Widerstandswert von $3 \times 10^3 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ und war gut maschinell verarbeitbar.

Beispiel 5

20 Volumenteile kristallisierbares Glas derselben Zusammensetzung wie in Beispiel 4 mit einer Teilchengröße von 37 bis 44 Mikron wurden gleichmäßig mit 80 Volumenteilen Siliciumcarbidteilchen mit einer Teilchengröße von 5 bis 37 Mikron vermischt. Die Mischung wurde in einen Tiegel gegeben, in Luft auf 850°C mit einer Geschwindigkeit von $7^\circ\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt, bei dieser Temperatur 1 Std. belassen, erneut auf 1100°C mit derselben Geschwindigkeit erhitzt, bei dieser Temperatur 1 Std. belassen und dann abkühlen gelassen.

Das erhaltene zusammengesetzte Material besaß einen inhärenten Wert des spezifischen Widerstandes von $10^6 \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

Beispiel 6

50 Volumenteile Teilchen mit einer Teilchengröße von 37 bis 74 Mikron aus kristallisierbarem Glas mit der Zusammensetzung bezogen auf Gew.-%: SiO_2 76,2 %, Li_2O 10,4 %, Al_2O_3 4,0 %, F 3,0 %, ZrO_2 2,0 %, MgO 2,0 %, B_2O_3 0,5 % und K_2O 1,9 % wurden gleich-

mäßig mit 50 Teilen Siliciumcarbidteilchen mit derselben Teilchengröße wie das Glas vermischt. Die Mischung wurde in einen Tiegel gegeben, in Luft auf 900°C mit einer Geschwindigkeit von $7^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt, bei dieser Temperatur 1 Std. belassen, erneut auf 1150°C mit einer Geschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ erhitzt, bei dieser Temperatur 36 Stdn. belassen und dann abkühlen gelassen.

Das erhaltene zusammengesetzte Material wurde mit einem Diamantwerkzeug (diamond tool) zu einer Platte mit den Abmessungen $40 \times 40 \times 5$ mm maschinell verarbeitet. Die erhaltene Probe des zusammengesetzten Materials besaß eine Biegefestigkeit von $380 \text{ kg}/\text{cm}^2$, eine Dichte von 2,0, einen Koeffizienten der linearen thermischen Expansion von $30,5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (bei 100 bis 400°C) und einen inhärenten spezifischen Widerstand von $25 \text{ Ohm} \times \text{cm}$. Ein 1000-stündiger kontinuierlicher Lebensdauertest wurde durchgeführt, indem das zusammengesetzte Material unter Spannung derart gesetzt wurde, daß seine Oberflächentemperatur bei 400°C gehalten wurde. Der Gradient θ betrug $18,5^{\circ}$.

P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

- 1.) Zusammengesetztes Material, das Siliciumcarbidteilchen, die einander kontaktieren und durch gesinterte Glaskeramikteilchen gehalten werden, umfaßt.
- 2.) Zusammengesetztes Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der Siliciumcarbidteilchen und der Glaskeramikteilchen 5 bis 150 Mikron betragen und das Volumenverhältnis der Siliciumcarbidteilchen zu den Glaskeramikteilchen 80:20 bis 40:60 beträgt.
- 3.) Zusammengesetztes Material gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößen der Siliciumcarbidteilchen und der Glaskeramikteilchen 30 bis 100 Mikron betragen.
- 4.) Zusammengesetztes Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramiken einen Koeffizienten der linearen thermischen Expansion von $2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ bis $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ aufweisen.
- 5.) Zusammengesetztes Material gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramiken eine Glaszusammensetzung der $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen oder $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen aufweisen.
- 6.) Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten Materials, das Siliciumcarbidteilchen, die einander kontaktieren und durch gesinterte Glaskeramikteilchen gehalten werden, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß man eine homogene Mischung aus Siliciumcarbidteilchen und kristallisierbaren Glasteilchen auf eine Temperatur erhitzt, bei der das kristallisierbare Glas kristallisiert und anschließend sie auf eine Temperatur erhitzt, bei der die erhaltenen Teilchen der Glaskeramiken gesintert werden.

7.) Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößen der Siliciumcarbidteilchen und der kristallisierbaren Glasteilchen 5 bis 150 Mikron betragen und das Volumenverhältnis der Siliciumcarbidteilchen zu den kristallisierbaren Glasteilchen 80:20 bis 40:60 beträgt.

8.) Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößen der Siliciumcarbidteilchen und der kristallisierbaren Glasteilchen 30 bis 100 Mikron betragen.

9.) Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das kristallisierbare Glas eine Glaszusammensetzung der $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen oder $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Reihen, enthaltend einen Kernbildner, aufweist.

10.) Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Mischung aus den Siliciumcarbidteilchen und den kristallisierbaren Glasteilchen auf 1000 bis 1350°C mit einer Geschwindigkeit von nicht mehr als 10°C/Min. erhitzt werden und bei dieser Temperatur 0,5 bis 50 Stdn. gehalten werden, um die Kristallisation des kristallisierbaren Glases und das Sintern der erhaltenen Teilchen der Glaskeramiken zu bewirken.

509839/0949